

(4) SEPARATION OF BUTANEDIOL

Kokai No. 53-119807 (43) 10.19.1978 (19) JP
Appl. No. 52-35080 (22) 3.28.1977
PARAY K.K. (72) HISAMICHI TSURUMARU(1)
(52) JPC: 16B422
(51) Int. Cl². C07C31/20, C07C29/24

PURPOSE: To separate butanediol from an aqueous solution thereof, efficiently with a small amount of heat by combining countercurrent extraction with recycling using a specific extractant and distillation.

CONSTITUTION: An aqueous solution of butanediol is introduced to the upper part of the extraction section usually the boundary part between the extraction section and the concentration section of an extraction column which has a concentration section and an extraction section, and a 5 - 7C ketone or ester extractant is introduced to the lower part of the extraction section, to contact countercurrently. The extraction solution is taken out through the concentration section, and separated into a butanediol layer and an extractant layer at a temperature lower than the extraction temperature. A part of the butanediol layer is recycled to the concentration section. The remainder and the extractant layer are introduced into a distillation column, and butanediol is recovered by distillation. The residual solution of extraction taken out from the bottom part of the extraction section is separated into the extractant and water by distillation, and the extractant is recycled and reused. Methyl isobutyl ketone is preferable as the extractant. The recycling ratio is 0.5 - 20.

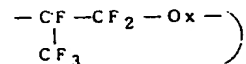
(54) PREPARATION OF FLUORINATED OXYGEN-CONTAINING PRODUCTS

(11) Kokai No. 53-119808 (43) 10.19.1978 (19) JP
(21) Appl. No. 52-35999 (22) 3.29.1977
(71) DAIKIN KOGYO K.K. (72) TAKASHI TOUTSUKA(1)
(52) JPC: 16B44;16B463.1;26(3)B12
(51) Int. Cl². C07C43/04, C07D301/04, C07D303/08, C08F214/28

PURPOSE: To produce polyhexafluoropropene oxide, etc. in a simple apparatus, by reacting hexafluoropropene and O₂ in the presence of an initiator such as a living radical.

CONSTITUTION: Hexafluoropropene and O₂ are reacted together in the presence of a living radical, a radical-generating compound or a substance generating radicals in contact with O₂, to produce poly(hexafluoropropene oxide or/and peroxide) of formula (X is 1 - 2; n is 5 - 100) or/and hexafluoro-1,2-epoxypropane. The living radical is a polymer soon after polymerization of tetrafluoroethylene, etc., and the substance generating radicals in contact with O₂ is iron sulfate, etc. The reaction temperature is preferably -40 - 35°C.

USE: Used in the production of lubricating oil having excellent chemical resistance and heat resistance.



(54) PREPARATION OF ALKYLENE OXIDE ADDUCTS

(11) Kokai No. 53-119809 (43) 10.19.1978 (19) JP
(21) Appl. No. 52-34387 (22) 3.30.1977
(71) NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO K.K.
(72) TAKAKIYO GOTOU(2)
(52) JPC: 16B463.3;13(9)G1;26(5)H111;26(5)H012.1;13(9)D14
(51) Int. Cl². C07C43/02, C08G65/10//B01J27/10, C09K3/00, C11D1/72

PURPOSE: To prepare alkylene oxide adducts having sharp distribution of degree of polymerization, in high conversion based on alcohol, by reacting an alkylene oxide and a compound having alcoholic hydroxyl group in the presence of an indium halide.

CONSTITUTION: Alkylene oxide adduct is prepared by reacting an alkylene oxide and a compound having alcoholic hydroxyl group in the presence of an indium halide. Ethylene oxide, etc. are industrially important as the alkylene oxide. The compound having alcoholic hydroxyl group is 1 - 24C aliphatic, alicyclic or alkylaromatic mono- or poly-hydric alcohol. The catalyst is a halide of trivalent indium, and an anhydrous one is preferably used. The amount of the catalyst is preferably 0.01 - 10 wt.% based on the alcohol.

USE: Excellent as a surface-active agent as it is or sulfonated, and used as a detergent, cosmetic, etc.

公開特許公報

昭53—119809

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	③公開	昭和53年(1978)10月19日
C 07 C 43/02		16 B 463.3	7731—43		
C 08 G 65/10 //		13(9) G 1	6703—4A	発明の数	1
B 01 J 27/10		26(5) H 111	6958—45	審査請求	未請求
C 09 K 3/00		26(5) H 012.1	6958—45		
C 11 D 1/72		13(9) D 14	7003—4A		

(全 6 頁)

④アルキレンオキシド付加物の製造方法

16、B—503

①特 願 昭52—34387

②発 明 者 倉田直次

②出 願 昭52(1977)3月30日

横浜市金沢区六浦町942—26、5
03号

②発 明 者 後藤隆清

①出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

横浜市戸塚区中田町2725

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

同 越田和男

④代 理 人 平井満夫

横浜市鶴見区獅子ヶ谷町1088—

明 細 書

1. 発明の名称

アルキレンオキシド付加物の製造方法

2. 特許請求の範囲

アルキレンオキシドとアルコール性水酸基を有する化合物とをハロゲン化インジウムが存在下に反応させることを特徴とするアルキレンオキシド付加物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルキレンオキシド付加物の製造方法、詳しくは新規な触媒の存在下に生成物の重合度分布が著しく狭いアルキレンオキシド付加物の製造方法に関するものである。

近年、アルコール類にエチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したアルキレンオキシド付加物は、そのままで、あるいはさらに濃縮することにより界面活性剤としてその優秀な性能のために急激な伸長を遂げ、洗剤、化粧品、医薬

品等に広く用いられるようになってきた。

このアルキレンオキシド付加物を製造するためには、一般に触媒として苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムアルコキシド等のアルカリ触媒、および三弗化ホウ素、三弗化ホウ素コンプレックス(エーテラート、フェノラート、アセテート等)、五塩化アンチモン、四塩化スズ等の酸性触媒が用いられる。

しかしながら、これらの公知の触媒にはそれぞれ一長一短がある。すなわち、アルカリ触媒を用いた場合、アルコールについては所望の平均付加モル数を持つたアルキレンオキシド付加物を一段階で製造することが可能であるが、その場合でも未反応アルコール残存量が多く重合度分布が比較的広いことが知られている。そして未反応アルコールが残存するとアルキレンオキシド付加物、あるいはその触媒エステル塩に好ましくない臭気を与えたり(特公昭51—43483号公報明細書)、界面活性剤としての性能に好ましくない結果を生じるので(米国特許第2,682,849号明細書)未反

応アルコールの残存量は可能な限り少ないことが望まれている。

他方、アルコールがオ二級およびオ三級アルコールである場合には、これらのことはさらに顕著となり未反応アルコール量が多量に残存するのみならずアルキレンオキシド付加モル数分布が著しく広がる欠点を有し、實際上オ二級およびオ三級アルコールにアルキレンオキシドをアルカリ触媒で付加させることは全く実用的でない。

一方、酸性触媒を用いた場合には、たとえオ二級、オ三級アルコールであつてもこれらの欠点はかなり緩和されるが、一段階で高モル付加物を付加しようとすればアルキレンオキシドの副生物を多量に生成しアルキレンオキシド収率を低下させるので二段階でアルキレンオキシドを付加させる方法をとらねばならない。すなわち、一段目においては酸性触媒で低モル付加物（平均付加モル数1〜2モル）にし、ついでその時残存する未反応のアルコールを蒸留等の操作で除去した後、再度アルカリ触媒にて所定の高モル付加物にするという繁

雑な方法に依らねばならない。したがつて、酸性触媒を用いた場合にも未反応アルコールの残存量が可能な限り少ないことが要求される。

これらの要求を満たすため近來いくつかの試みがなされており、三弗化ホウ素や五塩化アンチモンのオキシニウム塩を使用することが提案されているが、いずれも期待される程の効果がなくアルキレンオキシド付加物の製造用触媒としては実用化されていないのが現状である。

本発明者らは、これらの欠点を改良すべく鋭意研究探索した結果、驚くべきことに、ハロゲン化インジウムが既知の触媒にない特異な優れた触媒効果をもつことを発見した。すなわち、アルコールにアルキレンオキシドを付加させる反応において、ハロゲン化インジウムを触媒として用いると重合度分布が著しく狭く、またアルコールの転化率が著しく高い付加物を与えることを発見し本発明を完成するに至つた。

本発明は、アルキレンオキシドとアルコール性水酸基を有する化合物とをハロゲン化インジウム

の存在下に反応させることを特徴とするアルキレンオキシド付加物の製造方法である。

一般に、酸性触媒としてハロゲン化金属を主体とする若干のルイス酸がアルキレンオキシドとアルコールとの反応に有効な触媒作用をもつことが知られており、それらの代表的なものとして三弗化ホウ素、三弗化ホウ素コンプレックス、四塩化スズ、五塩化アンチモン、塩化亜鉛が著名であるが、一方アルキレンオキシドの重合用触媒として知られる四塩化チタンや塩化アルミニウム等はこの付加反応の触媒としてはほとんど役立たないことが知られている（工業化学雑誌オム8巻オノノ94頁（1965年））。

本発明者らが上記の酸性触媒について検討したところ、塩化亜鉛は触媒能が著しく低く、また、五塩化アンチモンは単独で用いた場合には著しい着色を生じ触媒として有用な結果を与えなかつた。一方、収率数10〜15%のランダム二級アルコールとエチレンオキシドとの反応において、三弗化ホウ素エーテラートと四塩化スズ各触媒を用い

て検討したところ、重合度分布がWeibullの分布則に従うと仮定して算出した分布定数 c は三弗化ホウ素エーテラート触媒で後述の比較例1のように $c = 4.15$ 、四塩化スズ触媒で後述の比較例2のように $c = 1.82$ の値が得られ重合度分布が比較的広いことが判明した。一方、アルカリ触媒である苛性ソーダでは、後述の比較例5のように $c = 34.1$ と著しく重合度分布が広がつた。しかるに、驚くべきことにハロゲン化インジウム触媒を用いた場合には $c = 1.0 \sim 1.2$ の値が得られ、Poisson分布に極めて近い重合度分布を持つことが見出された。さらに、ハロゲン化インジウムを触媒として後述の実施例3および4のようにノードデカノールならびに2-オクタノールにエチレンオキシドを付加させたところ、分布定数としてそれぞれ $c = 0.27$ 、 $c = 0.63$ と極めて狭い重合度分布を持つ付加物が得られた。Weibullの分布定数が1あるいは1以下ということはアルコールにアルキレンオキシドが付加する反応速度と、アルキレンオキシドがすでに付加したものにさら

に付加する速度が等しいか、あるいは前者の方が速いことを意味し、ハロゲン化インジウムが三弗化ホウ素エーテラートや四塩化スズに比し極めて重合度分布が狭く、また未反応アルコール残存量が極めて少ない付加物を与えることを示している。特に第一級アルコールであるノードデカノールとエチレンオキシドとの反応において、通常の触媒である苛性ソーダ、三弗化ホウ素エーテラート触媒を用いた場合、後述の比較例2および3のように平均付加モル数(̄n) 2.0モルにおいて未反応アルコール残存量がそれぞれ2.8重量%、1.2重量%であるにもかかわらず、本発明の実施例3から明らかなようにハロゲン化インジウム触媒を用いた場合には未反応アルコール残存量が1重量%以下であることは驚くべきことである。

本発明において用いられるアルケンオキシドはエポキシド含有物質であればその性質上いかなるものでもよいが、工業的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが特に好適である。

β-オキシエチルブチルエーテル、オレフィンを原料としたオキゾ法アルコール、エチレンを原料としたチーグラ-法アルコール、パラフィン酸化によるオ-級アルコール等である。

脂環式アルコールとしては、例えば、テトラヒドロフルフリルアルコール、シクロヘキサノール、シクロドデカノール、シクロノナデカノール、炭素数1〜12個のアルキル基を有するアルキルシクロヘキサノール等である。

アルキル芳香族アルコールとしては、例えば、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等である。

多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ソルビトール、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビット、マンニット、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等である。

本発明において触媒として用いられるハロゲン化インジウムはインジウム三価のフッ素、塩素、

本発明において用いられるアルコール性水酸基を有する化合物とは炭素数1〜24個の脂肪族、脂環式、およびアルキル芳香族アルコールの一価および多価アルコールである。これらのアルコールは飽和あるいは不飽和、直鎖状あるいは分岐鎖状であつてもよく、そのアルキル基あるいはその環にヘテロ原子を含んでいてもよく、またヘテロ原子で置換されていてもよい。また、これらのアルコール性水酸基は第一級、二級および三級のアルコール性水酸基であることができる。

具体的には、脂肪族アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、オ-級ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、i-オクタノール、n-エチルヘキサノール、ノードデカノール、ノードデカノール、ノートトラデカノール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、ステアリルアルコール、4-クロロブタノール-1、β-オキシエチルメチルエーテル、β-オキシエチルエチルエーテル、

臭素およびヨウ素のハロゲン化物であつて、それが無水のハロゲン化物であつても有水物(例えば3、4および5水和物)であつてもよい。好適には無水物を用いる方が好ましくない副生物を減らすことができ有利である。

触媒として添加するハロゲン化インジウムの量は所望のエチレンオキシド付加モル数や用いるアルコールによつて異なるが、アルコールに対して0.01〜1.0重量%の範囲が実用上好ましい。もちろん添加量にその上限のないことは以下の実施例からも明らかである。

使用形態としては粉末状、砂状、粒状およびエーテル等の有機溶剤に溶かした液状などがあるが、これらのうちで取り扱いの容易さ、価格などから適当なものを選べばよく、特に反応系内で微細に分散でき容易に溶解するものが望ましい。これら触媒の添加方法としては、アルコールと混合させたり、または独立に添加口を設けたりするが、いずれの場合も最初から全量添加する方法や反応中連続的あるいは断続的に一定量ずつ添加す

る方法がある。いずれの方法でも可能である。実用上、反応形式や操作方法などを考慮して適当に選択すればよい。

本発明における反応形式は、回分式、半回分式および連続式のいずれでも可能である。反応温度は $10 \sim 200^\circ\text{C}$ 、特に $50 \sim 150^\circ\text{C}$ がその反応速度から好ましく、 10°C 以下の温度では著しく反応が遅く 200°C 以上の温度では反応生成物に好ましくない着色を与えるので避けるべきである。また、反応圧力については特に制限はなく、常圧もしくは加圧のいずれの範囲においても可能であるが、圧力が低い場合にはアルキレンオキシドの溶解度の減少による反応速度の低下やアルキレンオキシドの逸散を生じるので工業的には窒素等の不活性ガスによる加圧が好ましい。

本発明においてアルキレンオキシドとアルコール性水酸基を有する化合物とをハロゲン化インジウムが存在下に反応終了後、触媒は生成物中に残存していてもよいし、それが不都合な場合には水、またはアルカリ水溶液を添加し生成する固体を濾

過するか、あるいは暖に溶解させて除去してもよく、またイオン交換樹脂等により除去してもよい。

本発明の利点は、ハロゲン化インジウムが従来公知の触媒にない特異な優れた効果、すなわちアルコールとアルキレンオキシドとの反応において生成物の重合度分布が狭く、未反応アルコール残存量が極めて少ない付加物を与える点にある。

以下、実施例をあげ本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例および比較例中のWeibullの分布則に基づくエチレンオキシド付加体の重合度分布定数 C は次の定義に従うものである。

$$u = C \ln \frac{n_{00}}{n_0} - (C-1) \left(1 - \frac{n_0}{n_{00}}\right)$$

ここに u : アルコール1モル当りに付加したエチレンオキシドの平均付加モル数

n_{00} : アルコールのモル数

n_0 : 反応生成物中の未反応アルコールのモル数

C : 分布定数

実施例 1

ガス排出管とガラスフィルター付ガス吹込み管を持つ300mlのガラス製容器目盛付円筒反応器に炭素数11~15個のランダム二級アルコール(ヒドロキシル価 $\text{H.V.} = 279$)を100gとり2gの三塩化インジウム(無水物)を添加後 100°C の温度に昇温した。次いで $8 \sim 10^\circ\text{C}$ に冷却したエチレンオキシドに窒素ガスを80ml/minの速度で通じ、同伴されたエチレンオキシドを反応器に導入した。反応温度を 100°C に保ちながらその重量増加が4.6gになるまでエチレンオキシドを導入し続けた。エチレンオキシド吹込み終了後約30分間 100°C で熟成し、次いで触媒を加水分解するために水20gを加えて 90°C 、30分間混合した。固体析出後処理液を濾過し、水-(工業化学雑誌 64巻 4号 635-638頁 1961年)ブタール系抽出法で固生ポリエチレングリコールを除去後処理液を減圧脱水した。得られたエチレンオキシド付加物の分析値は $\text{H.V.} = 194$ (エチレンオキシド平均付加モル数 $\bar{n} = 2.0$ モルに相当)であり、未反応アルコール量は1.2重量%であ

つた。この付加物がWeibullの分布則に従うものと仮定して算出した分布定数(C)は1.18であつた。

実施例 2

三塩化インジウム(四水和物)を10g添加し重量増加を4.8gとした以外は実施例(1)と同じ方法により $\bar{n} = 2.0$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は10.5重量%であり、 $C = 1.11$ であつた。

実施例 3

原料に1-ドデカノール100gを使用し、重量増加を50gとした以外は実施例(1)と同じ方法により $\bar{n} = 2.0$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は0.4重量%であり、 $C = 0.27$ であつた。

実施例 4

原料に2-オクタノール100g、触媒として三塩化インジウム(無水物)5gを仕込み、重量増加を70gとした以外は実施例(1)と同じ方法により $\bar{n} = 2.0$ モルの付加物を得た。付加物中の

未反応アルコール量は4.3重量%であり、 $C = 0.63$ であつた。

実施例 5

三塩化インジウム(無水物)を2gとし、重量増加を35%とした以外は実施例(4)と同じ方法により $\bar{n} = 1.0$ モルの反応液を得た。この付加物の付加モル数分布をガスクロにより測定したところ、そのピーク面積比は表(1)記載の結果を得、比較例(6)、(7)記載の三弗化ホウ素エーテラート、四塩化スズ酸媒での付加モル数分布よりも明らかに狭かつた。

実施例 6

三塩化インジウム(無水物)のかわりに三臭化インジウム(無水物)を5g添加し、重量増加を35%とした以外は実施例(1)と同じ方法により $\bar{n} = 1.5$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は16.3重量%であり、 $C = 1.0$ であつた。

実施例 7

三臭化インジウム(無水物)のかわりに三ヨウ

以外に比較例(1)と同じ方法により $\bar{n} = 2.0$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は16.4重量%であり、 $C = 1.82$ であつた。

比較例 3

原料としてノードデカノールを使用し、重量増加を50%とした以外は比較例(1)と同じ方法により $\bar{n} = 2.0$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は11.3重量%であり、 $C = 1.20$ であつた。

比較例 4

原料としてノードデカノール100gを用い、酸媒として0.5gの可溶性ソーダを添加した後、減圧下加熱脱水することによりノードデカノールのナトリウムアルコラートにした後、150℃でエチレンオキシドを47.5g反応させ、 $\bar{n} = 2.0$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は22.8重量%であり、 $C = 3.13$ であつた。

比較例 5

原料としてランダム二級アルコールを用い、重量増加を44%とした以外は比較例(4)と同じ方

法によりインジウム(無水物)を10g添加した以外は実施例(5)と同じ方法により $\bar{n} = 1.5$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は18.7重量%であり、 $C = 1.16$ であつた。

実施例 8

三塩化インジウム(無水物)を10g添加し、重量増加を170%とした以外は実施例(3)と同じ方法により $\bar{n} = 7.0$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は検出されず、異臭もなく、極めて良好な界面活性性能を示した。

比較例 1

三塩化インジウム(無水物)のかわりに三弗化ホウ素エーテラートを0.5g使用し、反応温度を50℃、重量増加を48%とした以外は実施例(1)と同じ方法により $\bar{n} = 2.0$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は27.0重量%であり、 $C = 4.15$ であつた。

比較例 2

三弗化ホウ素エーテラートのかわりに四塩化スズ(無水物)を使用し、重量増加を46%とした

法により $\bar{n} = 2.0$ モルの付加物を得た。付加物中の未反応アルコール量は50.3重量%であり、 $C = 36.1$ であつた。

比較例 6

三弗化ホウ素エーテラートを0.5g、重量増加を36%とし反応温度を50℃とした以外は実施例(5)と同じ方法により $\bar{n} = 1.0$ モルの付加物を得た。この付加物の付加モル数分布をガスクロにより測定したところ、そのピーク面積比は表(1)記載の結果を得、実施例(5)の結果よりも明らかに分布は広がつた。

比較例 7

三弗化ホウ素エーテラートのかわりに四塩化スズ(無水物)を用いた以外は比較例(6)と同じ方法により $\bar{n} = 1.0$ モルの付加物を得た。この付加モル数分布をガスクロにより測定したところ、そのピーク面積比は表(1)記載の結果を得、実施例(5)の結果よりも明らかに分布は広がつた。

表

γ-オクタノールの平均1.0モルエチレン
オキシド付加物の触媒の相異による付加
モル数分布の比較(ガスクロピーク面積比)

付加モル数(n)		0	1	2	3	4	5	6
実験方法	触媒							
実施例(1)	三塩化インジウム (無水物)	22.0	47.4	22.4	6.8	1.1	0.3	—
比較例(6)	三塩化ホウ素エー テラート	34.8	31.8	19.9	12.8	6.2	3.1	0.4
比較例(7)	四塩化スズ (無水物)	37.7	29.6	22.2	10.4	4.8	2.2	0.1

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 平井満夫